

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 643 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.02.2000 Bulletin 2000/07

(51) Int Cl.⁷: **A61K 7/02, A61K 7/021,
A61K 7/027**

(21) Numéro de dépôt: **99401999.0**

(22) Date de dépôt: **06.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Arnaud, Pascal**
94240 l'Hay les Roses (FR)
• **Auguste, Frédéric**
94550 Chevilly-Larue (FR)

(30) Priorité: **10.08.1998 FR 9810255**

(74) Mandataire: **Dossmann, Gérard**
Bureau D.A. Casalonga-Josse
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition de maquillage ou de soin sans transfert**

(57) L'invention concerne une composition de maquillage ou de soin sans transfert renfermant l'association

$$15,50 \leq \delta_d \leq 18,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

- d'une huile hydrocarbonée volatile et
- d'au moins une cire synthétique portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p et δ_h) tels que :

$$4,50 \leq \delta_a \leq 7,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

EP 0 979 643 A2

Description

[0001] La présente invention concerne une composition de maquillage ou de soin de la peau, des fibres kératiniques (cils, sourcils ou cheveux), ou des lèvres, sans transfert renfermant l'association d'une huile hydrocarbonée volatile et d'une cire synthétique fonctionnalisée, l'utilisation de cette association pour conférer des propriétés non-transfert à des compositions de maquillage ou de soin de la peau, des fibres kératiniques ou des lèvres, ainsi qu'un procédé de fabrication de telles compositions de maquillage ou de soin sans transfert.

[0002] La mise au point de produits de maquillage ou de soin dits "sans transfert" fait actuellement l'objet de nombreuses recherches cosmétologiques. Ces produits, par exemple des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des fards à paupières ou à joues, se distinguent par le fait qu'une fois appliqués sur la peau ou les lèvres, ils ne se déposent pas de façon notable sur les surfaces avec lesquelles ils viennent en contact (verre, tasse, cigarette, vêtement par exemple).

[0003] Une première approche pour empêcher le transfert des produits cosmétiques appliqués a consisté à les recouvrir d'une couche de produits réputés pour leur propriétés anti-adhésives, tels que des produits fluorés ou siliconés. Les formulations de ce type présentent cependant l'inconvénient d'une mauvaise cosméticité. Par exemple, un film de rouge à lèvres devient huileux et susceptible de migrer sur la peau contiguë aux lèvres et aux paupières.

[0004] Une autre possibilité pour obtenir des produits "sans transfert" consiste à utiliser des polymères ou résines siliconées en association avec des matières premières volatiles qui laissent, après évaporation de ces dernières, un film inerte résistant au transfert sur d'autres surfaces. Les matières premières volatiles utilisées sont par exemple des silicones cycliques de très faible viscosité (inférieure à 3 centistokes) ou encore des isoparaaffines.

[0005] Pour que ces produits de maquillage se présentent sous forme de solide, il est nécessaire d'y adjoindre des composés de durcissement tels que des cires. Se posent alors des problèmes de stabilité mécanique et/ou de compatibilité entre les cires et les produits volatils. On constate en effet, pour une faible teneur en cires, une dureté insuffisante du stick qui peut être à l'origine de problèmes de stabilité ou d'utilisation. La simple augmentation de la proportion de cires durcissantes ne permet pas de résoudre ces problèmes car elle se traduit généralement par une dégradation des propriétés cosmétiques du produit qui devient inconfortable à porter.

[0006] L'objectif de la présente invention a été de trouver des cires permettant un durcissement suffisant, c'est-à-dire ayant un pouvoir de gélification maximal, de manière à limiter la proportion de ces cires dans les produits cosmétiques solides sans transfert et d'éviter les problèmes d'incompatibilité.

[0007] Le problème du transfert existe aussi pour les produits de soin ou de traitement de la peau, contenant des actifs, colorés ou non. La demanderesse a trouvé de manière inattendue qu'une catégorie particulière de cires hydrocarbonées caractérisées par un domaine de fusion et par des paramètres de solubilité particuliers, permettaient de résoudre les problèmes précédemment évoqués.

[0008] L'utilisation de telles cires pour la gélification de véhicules siliconés liquides volatiles tels que les cyclométhicones en vue de la préparation de déodorants-crèmes est décrite dans le document WO 97/17942, mais ce document ne concerne nullement l'obtention de produit solide sans transfert à base d'isoparaaffines.

[0009] La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des fibres kératiniques sans transfert comprenant au moins une huile hydrocarbonée volatile et au moins une cire synthétique fonctionnalisée remplissant des critères de température de fusion et de paramètres de solubilité bien particuliers définis ci-après.

[0010] L'invention a également pour objet l'utilisation des cires synthétiques remplissant les critères de température de fusion et de paramètres de solubilité indiqués ci-dessous pour le durcissement de compositions de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres et des fibres kératiniques renfermant des huiles hydrocarbonées volatiles, dans le but d'obtenir des compositions cosmétiques solides "sans transfert".

[0011] Encore un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation de compositions de maquillage ou de soin solides "sans transfert" associant des huiles hydrocarbonées volatiles et des cires synthétiques ayant les propriétés ci-dessous.

[0012] La présente invention a aussi pour objet un procédé pour limiter le transfert d'une composition de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des fibres kératiniques sur une surface avec laquelle, la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques sont mise en contact, consistant à introduire dans la composition l'association des huiles hydrocarbonées et de cires synthétiques telles que définies ci-dessous.

[0013] Les compositions cosmétiques solides "sans transfert" de la présente invention comprennent donc, dans une phase grasse,

- au moins une huile hydrocarbonée volatile et
- au moins une cire synthétique fonctionnalisées, c'est-à-dire portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle, et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

$$15,50 \leq \delta_d \leq 18,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

$$4,50 \leq \delta_a \leq 7,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

$$\text{avec } \delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

[0014] On entend par huile volatile dans la présente invention, une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à température ambiante, et par huile hydrocarbonée volatile une huile dont le squelette ne contient que des hydrogènes et des carbones.

[0015] Les huiles hydrocarbonées volatiles préférées convenant dans la présente invention sont en particulier les isoparaffines, à savoir des alcanes ramifiés, comportant de 8 à 16 atomes de carbone. On peut bien entendu également utiliser des mélanges de telles isoparaffines.

[0016] L'huile volatile hydrocarbonée utilisée de préférence pour la présente invention est l'isododécane, c'est-à-dire le 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane.

[0017] On peut citer à titre d'exemple d'isododécane disponible sur le marché le produit commercialisé sous la dénomination PERMETHYL® 99A par la société PRESERSE Inc.

[0018] Les cires synthétiques fonctionnalisées utilisées pour la gélification et le durcissement des compositions de maquillage de la présente invention comportent au moins un groupe hydroxyle ou carboxyle et sont définies par leur température de fusion et par leur paramètres de solubilité dans l'espace tridimensionnel de solubilité selon Hansen (*The three-dimensional solubility parameters*, J. Paint Technol., 39, page 105 (1967)).

[0019] Les cires synthétiques présentent l'avantage d'être des produits de composition constante et avoir une teneur en alcool gras ou acide gras constante, à l'inverse des cires d'origine naturelle.

[0020] Selon Hansen, le changement d'énergie interne lors de la vaporisation est considéré comme étant la somme de trois contributions, la première due aux liaisons hydrogène (indice h), la seconde aux interactions dipolaires (indice p) et la troisième aux forces de dispersion (indice d).

[0021] Le paramètre de solubilité δ (défini comme la racine carrée de la variation d'énergie interne par unité de volume de l'espèce chimique lors de sa vaporisation et exprimé en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ est défini comme un vecteur de coordonnées (δ_h , δ_p et δ_d), l'amplitude du vecteur étant donnée par

$$\delta^2 = \delta_h^2 + \delta_p^2 + \delta_d^2$$

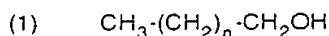
[0022] Le paramètre δ_a utilisé dans la présente invention comme critère de sélection des cires appropriées est défini par l'équation suivante :

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

[0023] Le pouvoir gélifiant des cires synthétiques de la présente invention est lié aux phénomènes de compatibilité/incompatibilité de celles-ci avec la phase grasse, notamment avec les isoalcanes.

[0024] Des cires ayant un paramètre δ_a inférieur à 4,5 présentent une trop grande compatibilité avec les isoalcanes et ont par conséquent un pouvoir gélifiant et structurant insuffisant. D'autre part, un paramètre δ_a supérieur à 7,5 est le signe d'une trop forte incompatibilité entre la cire et les isoalcanes qui se traduit par des phénomènes de démixion, d'inhomogénéité et éventuellement par un manque de stabilité mécanique.

[0025] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, les cires remplissant ces critères de sélection sont les alcools gras linéaires à très longue chaîne correspondant à la formule chimique suivante



dans laquelle n est un entier variant de 18 à 58.

[0026] De tels alcools gras en C₂₀₋₆₀ sont disponibles dans le commerce par exemple auprès de la société NEW PHASE TECHNOLOGIES sous les dénominations PERFORMACOL® 350, PERFORMACOL® 425, PERFORMA-

COL® 550 et PERFORMACOL® 700, ou par la société PETROLITE sous les dénominations UNILIN® 350 Alcohol, UNILIN® 425 Alcohol, UNILIN® 550 Alcohol et UNILIN® 700 Alcohol. Il s'agit de mélanges d'alcools linéaires à très longue chaîne obtenus par un procédé de polymérisation permettant d'obtenir des polymères à très faible indice de polydispersité ($M_p/M_n \approx 1,1$). Leur masse molaire moyenne en poids est comprise entre environ 350 et 1000.

[0027] Dans les compositions de maquillage sans transfert de la présente invention, l'huile hydrocarbonée volatile représente généralement de 5 à 90 %, de préférence de 5 à 80 % et mieux de 10 à 60% en poids de la composition cosmétique totale. Ces huiles hydrocarbonées peuvent représenter 100% de la phase volatile présente dans la composition.

[0028] La ou les cires synthétiques fonctionnalisées représentent généralement de 5 % à 30 %, de préférence de 8 % à 20 % en poids de la composition totale.

[0029] La phase grasse des compositions cosmétiques de la présente invention peut contenir, outre les huiles hydrocarbonées volatiles, en particulier les isoparaffines en C_{8-16} , et les cires synthétiques fonctionnalisées définies précédemment, une ou plusieurs cires d'origine animale, végétale ou synthétique différentes des alcools gras et acides gras en C_{20-60} décrits ci-dessus, ayant de préférence un point de fusion supérieur à 30°C et idéalement supérieur à 45°C. Ces cires sont choisies, entre autres, parmi la lanoline éventuellement hydrogénée, hydroxylée ou acétylée, la cire d'abeille, le spermacéti, les alcools de lanoline, les acides gras de lanoline et l'alcool de lanoline acétylée, la cire de Carnauba, de Candellila, de kapok, d'Ouricury, de riz, de jojoba hydrogénée, d'Alfa ou du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, le beurre de cacao, les cires de paraffine, de lignite, de pétrolatum, de vaseline ou les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite, la cire de montan, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters linéaires résultant de la réaction d'un acide carboxylique saturé en C_{10-40} et d'un alcool saturé en C_{10-40} , l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, les lanolates ou stéarates de calcium, les huiles de ricin, de palme, de coco, de tournesol ou de coprah hydrogénées.

[0030] Elles peuvent contenir également un ou plusieurs solvants volatils supplémentaires, différents des huiles hydrocarbonées volatiles de la présente invention. On peut citer à titre d'exemple de ces solvants volatils supplémentaires les huiles de silicones cycliques et volatiles telles que les cyclométhicones (D_4 , D_5 , D_6), les silicones linéaires volatiles telles que le décaméthyltétrasiloxane (L_4), l'octylheptaméthyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane (L_3), l'hexylheptaméthyltrisiloxane, et les huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

[0031] Ces solvants volatils représentent de préférence de 0 à 50% en poids de la phase volatile.

[0032] Les compositions de la présente invention peuvent contenir également des huiles siliconées et/ou hydrocarbonées et/ou fluorées non volatiles, des gommages de silicone et des cires de silicone.

[0033] Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles de faible viscosité telles que les polysiloxanes linéaires, dont le degré de polymérisation est de préférence de 6 à 2000 environ. On peut citer, par exemple, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité supérieure à 10 mPa.s, les phényldiméthicones, les phényltriméthicones, les polyphénylméthylsiloxanes et leurs mélanges.

[0034] Les gommages de silicone utilisables dans le produit de l'invention peuvent être des polysiloxanes de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 200 000 à 1 000 000 et ayant une viscosité supérieure à 500 000 mPa.s. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec un solvant tel qu'une huile polydiméthylsiloxane ou polyphénylsiloxane.

[0035] Les gommages peuvent être présentes à raison de 0 à 2% en poids de matière active dans le produit coulé final, de préférence à raison de 0,1 à 1%.

[0036] Les cires de silicone utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les cires de silicone polyéther, les alkyl ou alkoxydiméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. Ces cires de silicone peuvent être présentes à raison de 0 à 18% en poids dans la composition finale, de préférence à raison de 2 à 15%.

[0037] Les huiles hydrocarbonées utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique.

[0038] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables dans l'invention, on peut citer notamment:

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, de beurre de karité;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam;
- les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste

d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2 hexyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le propionate d'arachidyle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmaleate, le citrate de triisocétyle; les esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol et les esters du pentaérythritol;

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 24 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylantadécanol, l'alcool isostéarylique oléique; leurs mélanges.

[0039] Ces huiles non volatiles sont présentes de préférence en une quantité allant de 5 à 60 % en poids de la composition totale.

[0040] Les compositions cosmétiques sans transfert peuvent contenir bien entendu également les principes actifs qui leur confèrent leur propriétés cosmétiques caractéristiques et des adjuvants cosmétiques. Il s'agit par exemple de substances telles que les filtres solaires, les agents anti-radicaux libres, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les agents régulateurs de pH, les anti-oxydants, les agents conservateurs, les charges, les pigments et colorants, les émoullients, les agents anti-mousse, les parfums, les agents tensio-actifs et les plastifiants.

[0041] Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et leur quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique de l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0042] La composition de l'invention contient avantageusement une phase particulaire généralement présente à raison de 0,05 à 35 % du poids total de la composition, de préférence de 2 à 25 %, et qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques. Cette charge peut conduire à une composition colorée, blanche ou incolore.

[0043] Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans la phase grasse liquide, destinées à colorer et/ou opacifier le produit coulé. Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture de la composition.

[0044] Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,05 à 25 % du poids de composition finale, et de préférence à raison de 2 à 15 %. Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium (DC Red N°7), aluminium.

[0045] Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0 à 20 % du poids total du produit coulé, de préférence à un taux de l'ordre de 1 à 15 %. Parmi les nacres utilisables dans l'invention, on peut citer le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth tel que le mica titane coloré.

[0046] Les charges peuvent être présentes à raison de 0 à 35 % du poids total de la composition, de préférence 2 à 15 %. On peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol notamment) et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, des microsphères de copolymères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearl de Toshiba, par exemple).

[0047] La composition peut également comprendre un tensio-actif, par exemple un tensio-actif usuel anionique ou non ionique. Le tensio-actif est de préférence présent, à raison de 0,5 à 8 % en poids de la composition.

[0048] Elle peut également comprendre des colorants liposolubles et/ou des colorants hydrosolubles.

[0049] Les compositions cosmétiques de l'invention peuvent se présenter sous une forme solide, pâteuse, ne s'écoulant pas sous son propre poids. Il peut s'agir d'émulsions ou de compositions anhydres.

[0050] La forme mettant le mieux à profit les propriétés de durcissement de la catégorie de cires utilisée dans la présente invention est bien entendu la forme stick ou coulée en coupelle. Elle constitue par conséquent un mode de réalisation préféré de la présente invention.

[0051] Les procédés de fabrication des produits de maquillage ou de soin selon l'invention ne diffèrent en rien des procédés classiquement utilisés en cosmétique et sont parfaitement connus de l'homme de l'art.

[0052] Un produit de maquillage solide coulé tel qu'un rouge à lèvres, un fond de teint solide, un produit anti-cernes ou encore un produit de coloration ou de protection de la peau ou un mascara "pain" ou une poudre compacte, sont fabriqués par exemple par

- fusion et mélange des composants non volatils de la composition,
- addition, à une température plus basse, de la phase volatile.

- coulage du mélange ainsi obtenu dans un moule de forme appropriée. et
- refroidissement jusqu'à température ambiante.

[0053] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1

Evaluation de la dureté d'une composition renfermant l'association isododécane + cire

[0054] On prépare différents sticks à partir d'une composition type constituée de 85 % en poids d'isododécane (PER-METHYL® 99A de la société PRESERSE) et de 15 % d'une cire dont la nature chimique varie d'un stick à l'autre. Les sticks sont fabriqués par fusion et mélange de ces deux composants. coulage dans un moule cylindrique approprié et refroidissement. La dureté des sticks obtenus est mesurée à 20°C au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société INDELCO-CHATILLON se déplaçant à une vitesse de 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en grammes) nécessaire pour couper un stick de 12,7 mm de diamètre dans ces conditions.

[0055] Le Tableau 1 ci-dessous présente les différentes cires utilisées, leur température de fusion, les paramètres de solubilité δ_d δ_a ainsi que les résultats des essais de dureté obtenus.

Tableau 1

cire	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$\delta_d (\text{J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_a (\text{J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$	force de cisaillement (g)
cire de polyéthylène PERFORMALENE500 (New Phase Technologies)	86	16,29	0	6
cire de polyéthylène PERFORMALENE655 (New Phase Technologies)	102	16,35	0	6
stéarate d'octanosyle KESTERWAX 82H (Koster Keunen)	82	16,52	3,07	4
alcool gras linéaire PERFORMACOL 700 (New Phase Technologies)	105	16,58	4,62	73
alcool gras linéaire PERFORMACOL 500 (New Phase Technologies)	99	16,54	4,73	75
alcool gras linéaire PERFORMACOL 425 (New Phase Technologies)	91	16,51	5,55	28
hydroxystéarate d'hydroxy octacosanyle ELFACOS C26 (Akzo Nobel)	80	16,75	7,9	1
huile de ricin hydrogénée CUTINA HR (Henkel)	86	16,96	9,01	non compatible

[0056] Ces résultats des essais de dureté montrent que seules les cires selon la présente invention, à savoir celles ayant un paramètre δ_a compris entre 4,5 et 7,5 $\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, permettent d'obtenir des sticks d'une dureté suffisante. Les autres cires, bien qu'ayant une température de fusion et un paramètre δ_d situés à l'intérieur des intervalles définis dans la présente invention, conduisent à des sticks trop mous ou présentant des problèmes d'incompatibilité.

Exemple 2

[0057] On a préparé de la manière indiquée dans l'Exemple 1 différents sticks à partir de la composition type suivante :

cire (voir Tableau 2)	16 g
isododécane	38,8 g
(PERMETHYL® 99A, Presperse) ozokérite	6,4 g
(OZOKERITE WAX SP 1020, Strahl Pitsch) silicone volatile	38,8 g
(DC 200 fluide 1,5 cSt, Dow Corning)	100 g

[0058] La dureté des sticks est mesurée à 20°C au moyen d'un analyseur de texture TA-XT2 commercialisé par la société RHEO.

[0059] La dureté est assimilée à la force maximale (en Newton) mesurée lors de la pénétration d'un cylindre en inox de 5 mm de diamètre sur une profondeur de 0,3 mm et à une vitesse de 0,1 mm/seconde à l'intérieur d'un stick à tester.

[0060] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

cire	T_f (°C)	δ_d ($J^{1/2} cm^{-3/2}$)	δ_a ($J^{1/2} cm^{-3/2}$)	F max (N)
cire de polyéthylène PERFORMALENE® 500 (New Phase Technologies)	86	16,29	0	0,17
cire de polyéthylène A-C 1702 (Allied Chemical)	92	16,3	0	non mesurable trop mou < 0,17
alcool gras linéaire PERFORMACOL® 550 (New Phase Technologies)	99	16,54	4,73	3,23

[0061] Ces résultats montrent que les cires synthétiques selon la présente invention permettent de durcir de manière satisfaisante une composition complexe susceptible de constituer la base d'un produit de maquillage sans transfert, alors que des cires non conformes à l'invention car ayant un paramètre de solubilité δ_a non compris dans l'intervalle défini précédemment, aboutissent à des compositions d'une tenue mécanique insatisfaisante.

Exemple 3

Rouges à lèvres

[0062] On prépare les rouges à lèvres sans transfert A, B, C en stick suivants :

	A	B comparatif	C comparatif
5 alcool gras linéaire PERFORMACOL® 550 (New Phase Technologies)	10,00	-	-
10 cire de polyéthylène PERFORMALENE® 500 (New Phase Technologies)		10,00	23,00
15 isododécane	40,00	40,00	33,61
cyclopentapolysiloxane	10,00	10,00	8,39
polyisobutène hydrogéné	31,34	31,34	26,34
DC Red n° 7 Calcium lake	2,90	2,90	2,90
oxyde de titane	1,80	1,80	1,80
20 FD et C yellow n°6 Aluminium lake	3,30	3,30	3,30
oxyde de fer noir	0,06	0,06	0,06
DC Red n° 21 Aluminium lake	0,60	0,60	0,60
25	100 % en poids	100 % en poids	100 % en poids
30 force de cisaillement (en grammes)	70	8	75

[0063] La comparaison des compositions A et B montre que, pour une teneur en cire donnée, seul l'alcool gras PERFORMACOL® 550 conforme à l'invention donne un rouge à lèvres ayant une dureté satisfaisante.

[0064] Pour atteindre une dureté comparable avec une cire non conforme à l'invention, il est nécessaire d'augmenter considérablement la teneur en cire (composition C). L'augmentation de la teneur en cire se traduit cependant par une détérioration des propriétés cosmétiques du stick de rouge à lèvres. En effet, la composition A est considérablement plus glissante, moins sèche et plus homogène que la composition C.

Revendications

1. Composition de maquillage ou de soin sans transfert, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable l'association,

- d'au moins une huile hydrocarbonée volatile, et
- d'au moins une cire synthétique fonctionnalisée portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

$$15,50 \leq \delta_d \leq 18,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

$$4,50 \leq \delta_a \leq 7,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

$$\text{avec } \delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

2. Composition sans transfert selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile est une isoparaffine en C_{8-16} ou un mélange d'isoparaffines en C_{8-16} .
3. Composition sans transfert selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile est l'isododécane (2,2,4,4,6-pentaméthylheptane).
4. Composition sans transfert selon la revendication 1, caractérisée en ce que la cire synthétique fonctionnalisée est un alcool gras linéaire en C_{20-60} .
5. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile représente de 5 à 90 %, de préférence de 5 à 80 % et mieux de 10 à 60 % en poids de la composition totale.
6. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les cires synthétiques fonctionnalisées représentent de 5 à 30 %, de préférence de 8 à 20 % en poids de la composition totale.
7. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs cires d'origine animale, végétale ou synthétique différentes des cires synthétiques fonctionnalisées.
8. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs solvants volatils différents des huiles hydrocarbonées volatiles.
9. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une gomme de silicone, de préférence en une quantité au plus égale à 2 % en poids.
10. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une huile non volatile d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique, de préférence en une quantité allant de 5 à 60 % en poids de la composition totale.
11. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs adjuvants ou principes actifs cosmétiques choisis parmi les filtres solaires, les agents anti-radicaux libres, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les agents régulateurs de pH, les anti-oxydants, les agents conservateurs, les charges, les pigments et colorants, les émoullifiants, les agents anti-mousse, les parfums, les agents tensioactifs et les plastifiants.
12. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage ou de soin solide ou pâteux, anhydre ou en émulsion.
13. Composition sans transfert selon la revendication 12, caractérisée en ce que le produit de maquillage est un rouge à lèvres, un fond de teint, un fard à paupières ou à joues ou un mascara.
14. Composition de maquillage sans transfert selon la revendication 12, caractérisée en ce que le produit de maquillage solide est un stick de rouge à lèvres, un fond de teint ou une poudre compacte.
15. Utilisation de l'association d'au moins une huile hydrocarbonée volatile et d'au moins une cire synthétique fonctionnalisée portant au moins un groupe hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

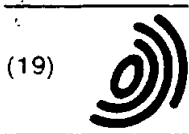
$$15.50 \leq \delta_d \leq 18.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

$$4,50 \leq \delta_a \leq 7,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ pour la fabrication d'un produit cosmétique de maquillage ou de soin sans transfert.

- 5 16. Procédé pour limiter le transfert d'une composition de soin ou de maquillage de la peau, des lèvres, ou des fibres kératiniques sur une surface avec laquelle, la peau, les lèvres ou les fibres sont mises en contact consistant à introduire dans la composition l'association telle que définie dans les revendications 1 à 7.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 643 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.02.2000 Bulletin 2000/07

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02**, A61K 7/021,
A61K 7/027

(21) Numéro de dépôt: **99401999.0**

(22) Date de dépôt: **06.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Arnaud, Pascal**
94240 l'Hay les Roses (FR)
• **Auguste, Frédéric**
94550 Chevilly-Larue (FR)

(30) Priorité: **10.08.1998 FR 9810255**

(74) Mandataire: **Dossmann, Gérard**
Bureau D.A. Casalonga-Josse
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition de maquillage ou de soin sans transfert**

(57) L'invention concerne une composition de maquillage ou de soin sans transfert renfermant l'association

$$15.50 \leq \delta_d \leq 18.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

- d'une huile hydrocarbonée volatile et
- d'au moins une cire synthétique portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

$$4.50 \leq \delta_a \leq 7.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

- Voir p. 6,7

(données bibliographiques actualisées)

émis le 03.05.2000

CORRIGENDUM

EP 0 979 643 A2

Description

[0001] La présente invention concerne une composition de maquillage ou de soin de la peau, des fibres kératiniques (cils, sourcils ou cheveux), ou des lèvres, sans transfert renfermant l'association d'une huile hydrocarbonée volatile et d'une cire synthétique fonctionnalisée, l'utilisation de cette association pour conférer des propriétés non-transfert à des compositions de maquillage ou de soin de la peau, des fibres kératiniques ou des lèvres, ainsi qu'un procédé de fabrication de telles compositions de maquillage ou de soin sans transfert.

[0002] La mise au point de produits de maquillage ou de soin dits "sans transfert" fait actuellement l'objet de nombreuses recherches cosmétologiques. Ces produits, par exemple des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des fards à paupières ou à joues, se distinguent par le fait qu'une fois appliqués sur la peau ou les lèvres, ils ne se déposent pas de façon notable sur les surfaces avec lesquelles ils viennent en contact (verre, tasse, cigarette, vêtement, par exemple).

[0003] Une première approche pour empêcher le transfert des produits cosmétiques appliqués a consisté à les recouvrir d'une couche de produits réputés pour leur propriétés anti-adhésives, tels que des produits fluorés ou siliconés. Les formulations de ce type présentent cependant l'inconvénient d'une mauvaise cosméticité. Par exemple, le film de rouge à lèvres devient huileux et susceptible de migrer sur la peau contiguë aux lèvres et aux paupières.

[0004] Une autre possibilité pour obtenir des produits "sans transfert" consiste à utiliser des polymères ou résines siliconées en association avec des matières premières volatiles qui laissent, après évaporation de ces dernières, un film inerte résistant au transfert sur d'autres surfaces. Les matières premières volatiles utilisées sont par exemple des silicones cycliques de très faible viscosité (inférieure à 3 centistokes) ou encore des isoparaffines.

[0005] Pour que ces produits de maquillage se présentent sous forme de solide, il est nécessaire d'y adjoindre des composés de durcissement tels que des cires. Se posent alors des problèmes de stabilité mécanique et/ou de compatibilité entre les cires et les produits volatils. On constate en effet, pour une faible teneur en cires, une dureté insuffisante du stick qui peut être à l'origine de problèmes de stabilité ou d'utilisation. La simple augmentation de la proportion de cires durcissantes ne permet pas de résoudre ces problèmes car elle se traduit généralement par une dégradation des propriétés cosmétiques du produit qui devient inconfortable à porter.

[0006] L'objectif de la présente invention a été de trouver des cires permettant un durcissement suffisant, c'est-à-dire ayant un pouvoir de gélification maximal, de manière à limiter la proportion de ces cires dans les produits cosmétiques solides sans transfert et d'éviter les problèmes d'incompatibilité.

[0007] Le problème du transfert existe aussi pour les produits de soin ou de traitement de la peau, contenant des actifs, colorés ou non.

[0008] La demanderesse a trouvé de manière inattendue qu'une catégorie particulière de cires hydrocarbonées caractérisées par un domaine de fusion et par des paramètres de solubilité particuliers, permettaient de résoudre les problèmes précédemment évoqués.

[0009] L'utilisation de telles cires pour la gélification de véhicules siliconés liquides volatils tels que les cyclométhicones en vue de la préparation de déodorants-crèmes est décrite dans le document WO 97/17942, mais ce document ne concerne nullement l'obtention de produit solide sans transfert à base d'isoparaffines.

[0010] La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des fibres kératiniques sans transfert comprenant au moins une huile hydrocarbonée volatile et au moins une cire synthétique fonctionnalisée remplissant des critères de température de fusion et de paramètres de solubilité bien particuliers définis ci-après.

[0011] L'invention a également pour objet l'utilisation des cires synthétiques remplissant les critères de température de fusion et de paramètres de solubilité indiqués ci-dessous pour le durcissement de compositions de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres et des fibres kératiniques renfermant des huiles hydrocarbonées volatiles, dans le but d'obtenir des compositions cosmétiques solides "sans transfert".

[0012] Encore un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation de compositions de maquillage ou de soin solides "sans transfert" associant des huiles hydrocarbonées volatiles et des cires synthétiques ayant les propriétés ci-dessous.

[0013] La présente invention a aussi pour objet un procédé pour limiter le transfert d'une composition de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des fibres kératiniques sur une surface avec laquelle, la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques sont mise en contact, consistant à introduire dans la composition l'association des huiles hydrocarbonées et de cires synthétiques telles que définies ci-dessous.

[0014] Les compositions cosmétiques solides "sans transfert" de la présente invention comprennent donc, dans une phase grasse

- au moins une huile hydrocarbonée volatile et
- au moins une cire synthétique fonctionnalisées, c'est-à-dire portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p et

δ_h) tels que :

$$15.50 \leq \delta_d \leq 18.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

$$4.50 \leq \delta_a \leq 7.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

[0015] On entend par huile volatile dans la présente invention, une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à température ambiante, et par huile hydrocarbonée volatile une huile dont le squelette ne contient que des hydrogènes et des carbones.

[0016] Les huiles hydrocarbonées volatiles préférées convenant dans la présente invention sont en particulier les isoparaffines, à savoir des alcanes ramifiés, comportant de 8 à 16 atomes de carbone. On peut bien entendu également utiliser des mélanges de telles isoparaffines.

[0017] L'huile volatile hydrocarbonée utilisée de préférence pour la présente invention est l'isododécane, c'est-à-dire le 2.2.4.4.6-pentaméthylheptane.

[0018] On peut citer à titre d'exemple d'isododécane disponible sur le marché le produit commercialisé sous la dénomination PERMETHYL® 99A par la société PRESERSE Inc.

[0019] Les cires synthétiques fonctionnalisées utilisées pour la gélification et le durcissement des compositions de maquillage de la présente invention comportent au moins un groupe hydroxyle ou carboxyle et sont définies par leur température de fusion et par leur paramètres de solubilité dans l'espace tridimensionnel de solubilité selon Hansen (*The three-dimensional solubility parameters*, J. Paint Technol., 39, page 105 (1967)).

[0020] Les cires synthétiques présentent l'avantage d'être des produits de composition constante et avoir une teneur en alcool gras ou acide gras constante, à l'inverse des cires d'origine naturelle.

[0021] Selon Hansen, le changement d'énergie interne lors de la vaporisation est considéré comme étant la somme de trois contributions, la première due aux liaisons hydrogène (indice h), la seconde aux interactions dipolaires (indice p) et la troisième aux forces de dispersion (indice d).

[0022] Le paramètre de solubilité δ (défini comme la racine carrée de la variation d'énergie interne par unité de volume de l'espèce chimique lors de sa vaporisation et exprimé en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ est défini comme un vecteur de coordonnées (δ_h , δ_p et δ_d), l'amplitude du vecteur étant donnée par

$$\delta^2 = \delta_h^2 + \delta_p^2 + \delta_d^2$$

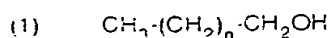
Le paramètre δ_a utilisé dans la présente invention comme critère de sélection des cires appropriées est défini par l'équation suivante :

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

[0023] Le pouvoir gélifiant des cires synthétiques de la présente invention est lié aux phénomènes de compatibilité/incompatibilité de celles-ci avec la phase grasse, notamment avec les isoalcanes.

[0024] Des cires ayant un paramètre δ_a inférieur à 4,5 présentent une trop grande compatibilité avec les isoalcanes et ont par conséquent un pouvoir gélifiant et structurant insuffisant. D'autre part, un paramètre δ_a supérieur à 7,5 est le signe d'une trop forte incompatibilité entre la cire et les isoalcanes qui se traduit par des phénomènes de démixion, d'inhomogénéité et éventuellement par un manque de stabilité mécanique.

[0025] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, les cires remplissant ces critères de sélection sont les alcools gras linéaires à très longue chaîne correspondant à la formule chimique suivante



dans laquelle n est un entier variant de 18 à 58

[0026] De tels alcools gras en C₂₀₋₆₀ sont disponibles dans le commerce par exemple auprès de la société NEW PHASE TECHNOLOGIES sous les dénominations PERFORMACOL® 350, PERFORMACOL® 425, PERFORMACOL® 550 et PERFORMACOL® 700 ou par la société PETROLITE sous les dénominations UNILIN® 350 Alcohol, UNILIN® 425 Alcohol, UNILIN® 550 Alcohol et UNILIN® 700 Alcohol. Il s'agit de mélanges d'alcools linéaires à très longue chaîne obtenus par un procédé de polymérisation permettant d'obtenir des polymères à très faible indice de polydispersité ($M_p/M_n \approx 1.1$). Leur masse molaire moyenne en poids est comprise entre environ 350 et 1000.

[0027] Dans les compositions de maquillage sans transfert de la présente invention, l'huile hydrocarbonée volatile représente généralement de 5 à 90 % de préférence de 5 à 50 % et mieux de 10 à 60% en poids de la composition cosmétique totale. Ces huiles hydrocarbonées peuvent représenter 100% de la phase volatile présente dans la composition.

[0028] La ou les cires synthétiques fonctionnalisées représentent généralement de 5 % à 30 %, de préférence de 8 % à 20 % en poids de la composition totale

[0029] La phase grasse des compositions cosmétiques de la présente invention peut contenir outre les huiles hydrocarbonées volatiles, en particulier les isoparaffines en C₈₋₁₆, et les cires synthétiques fonctionnalisées définies précédemment, une ou plusieurs cires d'origine animale, végétale ou synthétique différentes des alcools gras et acides gras en C₂₀₋₆₀ décrits ci-dessus, ayant de préférence un point de fusion supérieur à 30°C et idéalement supérieur à 45°C. Ces cires sont choisies, entre autres, parmi la lanoline éventuellement hydrogénée, hydroxylée ou acétylée, la cire d'abeille, le spermaceti, les alcools de lanoline, les acides gras de lanoline et l'alcool de lanoline acétylée, la cire de Carnauba, de Candellila, de kapok, d'Ouricury, de riz, de jojoba hydrogénée, d'Alfa ou du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, le beurre de cacao, les cires de paraffine, de lignite, de pétrolatum, de vaseline ou les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite, la cire de montan, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters linéaires résultant de la réaction d'un acide carboxylique saturé en C₁₀₋₄₀ et d'un alcool saturé en C₁₀₋₄₀, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, les lanolates ou stéarates de calcium, les huiles de ricin, de palme, de coco, de tournesol ou de coprah hydrogénées

[0030] Elles peuvent contenir également un ou plusieurs solvants volatils supplémentaires différents des huiles hydrocarbonées volatiles de la présente invention. On peut citer à titre d'exemple de ces solvants volatils supplémentaires les huiles de silicones cycliques et volatiles telles que les cyclométhicones (D₄, D₅, D₆), les silicones linéaires volatiles telles que le décaméthyltétrasiloxane (L₄), l'octylheptaméthyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane (L₃), l'hexylheptaméthyltrisiloxane, et les huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane

[0031] Ces solvants volatils représentent de préférence de 0 à 50% en poids de la phase volatile

[0032] Les compositions de la présente invention peuvent contenir également des huiles siliconées et/ou hydrocarbonées et/ou fluorées non volatiles, des gommes de silicone et des cires de silicone.

[0033] Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles de faible viscosité telles que les polysiloxanes linéaires, dont le degré de polymérisation est de préférence de 6 à 2000 environ. On peut citer, par exemple, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité supérieure à 10 mPa.s, les phényldiméthicones, les phényltriméthicones, les polyphénylméthylsiloxanes et leurs mélanges

[0034] Les gommes de silicone utilisables dans le produit de l'invention peuvent être des polysiloxanes de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 200 000 à 1 000 000 et ayant une viscosité supérieure à 500 000 mPa.s. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec un solvant tel qu'une huile polydiméthylsiloxane ou polyphénylsiloxane.

[0035] Les gommes peuvent être présentes à raison de 0 à 2%, en poids de matière active dans le produit coulé final, de préférence à raison de 0.1 à 1%.

[0036] Les cires de silicone utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les cires de silicone polyéther, les alkyl ou alkoxydiméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. Ces cires de silicone peuvent être présentes à raison de 0 à 18% en poids dans la composition finale, de préférence à raison de 2 à 15%.

[0037] Les huiles hydrocarbonées utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique

[0038] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables dans l'invention, on peut citer notamment

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les

triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel. l'huile de jojoba, de beurre de karité:

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam;
- les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2 hexyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le propionate d'arachidyle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, les esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol et les esters du pentaérythritol;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 24 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylantadécanol, l'alcool isostéarylique oléique; leurs mélanges.

[0039] Ces huiles non volatiles sont présentes de préférence en une quantité allant de 5 à 60 % en poids de la composition totale.

[0040] Les compositions cosmétiques sans transfert peuvent contenir bien entendu également les principes actifs qui leur confèrent leur propriétés cosmétiques caractéristiques et des adjuvants cosmétiques. Il s'agit par exemple de substances telles que les filtres solaires, les agents anti-radicaux libres, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les agents régulateurs de pH, les anti-oxydants, les agents conservateurs, les charges, les pigments et colorants, les émoullients, les agents anti-mousse, les parfums, les agents tensio-actifs et les plastifiants.

[0041] Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et leur quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique de l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0042] La composition de l'invention contient avantageusement une phase particulière généralement présente à raison de 0.05 à 35 % du poids total de la composition, de préférence de 2 à 25 %, et qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques. Cette charge peut conduire à une composition colorée, blanche ou incolore.

[0043] Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans la phase grasse liquide, destinées à colorer et/ou opacifier le produit coulé. Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture de la composition.

[0044] Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0.05 à 25 % du poids de composition finale, et de préférence à raison de 2 à 15 %. Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium (DC Red N°7), aluminium.

[0045] Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0 à 20 % du poids total du produit coulé, de préférence à un taux de l'ordre de 1 à 15 %. Parmi les nacres utilisables dans l'invention, on peut citer le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth tel que le mica titane coloré.

[0046] Les charges peuvent être présentes à raison de 0 à 35 % du poids total de la composition, de préférence 2 à 15 %. On peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol notamment) et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, des microsphères de copolymères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearl de Toshiba, par exemple).

[0047] La composition peut également comprendre un tensio-actif, par exemple un tensio-actif usuel anionique ou non ionique. Le tensio-actif est de préférence présent, à raison de 0.5 à 8% en poids de la composition.

[0048] Elle peut également comprendre des colorants liposolubles et/ou des colorants hydrosolubles.

[0049] Les compositions cosmétiques de l'invention peuvent se présenter sous une forme solide, pâteuse, ne s'écoulant pas sous son propre poids. Il peut s'agir d'émulsions ou de compositions anhydres.

[0050] La forme mettant le mieux à profit les propriétés de durcissement de la catégorie de cires utilisée dans la présente invention est bien entendu la forme stick ou coulée en coupelle. Elle constitue par conséquent un mode de réalisation préféré de la présente invention.

[0051] Les procédés de fabrication des produits de maquillage ou de soin selon l'invention ne diffèrent en rien des procédés classiquement utilisés en cosmétique et sont parfaitement connus de l'homme de l'art.

[0052] Un produit de maquillage solide coulé tel qu'un rouge à lèvres, un fond de teint solide, un produit anti-cernes ou encore un produit de coloration ou de protection de la peau ou un mascara "pain" ou une poudre compacte, sont fabriqués par exemple par

- fusion et mélange des composants non volatils de la composition,
- addition, à une température plus basse, de la phase volatile,
- coulage du mélange ainsi obtenu dans un moule de forme appropriée et
- refroidissement jusqu'à température ambiante

[0053] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants

Exemple 1

Evaluation de la dureté d'une composition renfermant l'association isododécane + cire

[0054] On prépare différents sticks à partir d'une composition type constituée de 55 % en poids d'isododécane (PER-METHYL® 99A de la société PRESERSE) et de 15 % d'une cire dont la nature chimique varie d'un stick à l'autre. Les sticks sont fabriqués par fusion et mélange de ces deux composants, coulage dans un moule cylindrique approprié et refroidissement. La dureté des sticks obtenus est mesurée à 20°C au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société INDELCO-CHATILLON se déplaçant à une vitesse de 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en grammes) nécessaire pour couper un stick de 12,7 mm de diamètre dans ces conditions.

[0055] Le Tableau 1 ci-dessous présente les différentes cires utilisées, leur température de fusion, les paramètres de solubilité δ_d et δ_a ainsi que les résultats des essais de dureté obtenus.

Tableau 1

cire	T _{fusion} (°C)	δ_d (J ^{1/2} cm ^{-3/2})	δ_a (J ^{1/2} cm ^{-3/2})	force de cisaillement (g)
cire de polyéthylène PERFORMALENE 500 (New Phase Technologies)	56	16.29	0	6
cire de polyéthylène PERFORMALENE 655 (New Phase Technologies)	102	16.35	0	6
stéarate d'octanosyle KESTER WAX 82H (Koster Keunen)	82	16.52	3.07	4
alcool gras linéaire PERFORMACOL 700 (New Phase Technologies)	105	16.58	4.62	73
alcool gras linéaire PERFORMACOL 550 (New Phase Technologies)	99	16.54	4.73	75
alcool gras linéaire PERFORMACOL 425 (New Phase Technologies)	91	16.51	5.55	28
hydroxystéarate d'hydroxy octacosanyle ELFACOS C26 (Akzo Nobel)	80	16.75	7.9	1
huile de ricin hydrogénée CUTINA HR (Henkel)	36	16.96	9.01	non compatible

[0056] Ces résultats des essais de dureté montrent que seules les cires selon la présente invention, à savoir celles ayant un paramètre δ_a compris entre 4.5 et 7.5 J^{1/2}/cm^{3/2}, permettent d'obtenir des sticks d'une dureté suffisante. Les autres cires, bien qu'ayant une température de fusion et un paramètre δ_d situés à l'intérieur des intervalles définis dans la présente invention, conduisent à des sticks trop mous ou présentant des problèmes d'incompatibilité.

Exemple 2

[0057] On a préparé de la manière indiquée dans l'Exemple 1 différents sticks à partir de la composition type suivante :

cire (voir Tableau 2)	16 g
isododécane (PERMETHYL® 99A, Presperse)	38.8 g
ozokérite (OZOKERITE WAX SP 1020, Strahl Pitsch)	6.4 g
silicone volatile (DC 200 fluide 1.5 cSt, Dow Corning)	38.8 g
	100 g

[0058] La dureté des sticks est mesurée à 20°C au moyen d'un analyseur de texture TA-XT2 commercialisé par la société RHEO

[0059] La dureté est assimilée à la force maximale (en Newton) mesurée lors de la pénétration d'un cylindre en inox de 5 mm de diamètre sur une profondeur de 0.3 mm et à une vitesse de 0,1 mm/seconde à l'intérieur d'un stick à tester

[0060] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

cire	T _f (°C)	δ_d (J ^{1/2} cm ^{-3/2})	δ_a (J ^{1/2} cm ^{-3/2})	F max (N)
cire de polyéthylène PERFORMALENE® 500 (New Phase Technologies)	86	16.29	0	0.17
cire de polyéthylène A-C 1702 (Allied Chemical)	92	16.3	0	non mesurable trop mou < 0.17
alcool gras linéaire PERFORMACOL® 550 (New Phase Technologies)	99	16.54	4.73	3.23

[0061] Ces résultats montrent que les cires synthétiques selon la présente invention permettent de durcir de manière satisfaisante une composition complexe susceptible de constituer la base d'un produit de maquillage sans transfert, alors que des cires non conformes à l'invention car ayant un paramètre de solubilité δ_a non compris dans l'intervalle défini précédemment, aboutissent à des compositions d'une tenue mécanique insatisfaisante.

Exemple 3Rouges à lèvres

[0062] On prépare les rouges à lèvres sans transfert A, B, C en stick suivants :

	A	B comparatif	C comparatif
alcool gras linéaire PERFORMACOL® 550 (New Phase Technologies)	10,00	-	-
cire de polyéthylène PERFORMALENE® 500 (New Phase Technologies)		10,00	23,00
isododécane	40,00	40,00	33,61
cyclopentapolsiloxane	10,00	10,00	8,39
polyisobutène hydrogéné	31,34	31,34	26,34
DC Red n° 7 Calcium lake	2,90	2,90	2,90
oxyde de titane	1,80	1,80	1,80
FD et C yellow n°6 Aluminium lake	3,30	3,30	3,30
oxyde de fer noir	0,06	0,06	0,06
DC Red n° 21 Aluminium lake	0,60	0,60	0,60
	100 % en poids	100 % en poids	100 % en poids
force de cisaillement (en grammes)	70	8	75

[0063] La comparaison des compositions A et B montre que, pour une teneur en cire donnée, seul l'alcool gras PERFORMACOL® 550 conforme à l'invention donne un rouge à lèvres ayant une dureté satisfaisante

[0064] Pour atteindre une dureté comparable avec une cire non conforme à l'invention, il est nécessaire d'augmenter considérablement la teneur en cire (composition C). L'augmentation de la teneur en cire se traduit cependant par une détérioration des propriétés cosmétiques du stick de rouge à lèvres. En effet, la composition A est considérablement plus glissante, moins sèche et plus homogène que la composition C

Revendications

1. Composition de maquillage ou de soin sans transfert, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable l'association

- d'au moins une huile hydrocarbonée volatile, et
- d'au moins une cire synthétique fonctionnalisée portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p et δ_h) tels que :

$$15,50 < \delta_d < 16,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

et

$$4,50 < \delta_a < 7,50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

5

2. Composition sans transfert selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile est une isoparaffine en C_{8-16} ou un mélange d'isoparaffines en C_{8-16} .

10

3. Composition sans transfert selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile est l'isododécane (2,2,4,4,6-pentaméthylheptane).

4. Composition sans transfert selon la revendication 1, caractérisée en ce que la cire synthétique fonctionnalisée est un alcool gras linéaire en C_{20-60} .

15

5. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée volatile représente de 5 à 90 %, de préférence de 5 à 80 % et mieux de 10 à 60 % en poids de la composition totale.

20

6. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les cires synthétiques fonctionnalisées représentent de 5 à 30 %, de préférence de 8 à 20 % en poids de la composition totale.

25

7. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs cires d'origine animale, végétale ou synthétique différentes des cires synthétiques fonctionnalisées.

8. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs solvants volatils différents des huiles hydrocarbonées volatiles.

30

9. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une gomme de silicone, de préférence en une quantité au plus égale à 2 % en poids.

35

10. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une huile non volatile d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique, de préférence en une quantité allant de 5 à 60 % en poids de la composition totale.

40

11. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs adjuvants ou principes actifs cosmétiques choisis parmi les filtres solaires, les agents anti-radicaux libres, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les agents régulateurs de pH, les anti-oxydants, les agents conservateurs, les charges, les pigments et colorants, les émoullients, les agents anti-mousse, les parfums, les agents tensioactifs et les plastifiants.

45

12. Composition sans transfert selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage ou de soin solide ou pâteux, anhydre ou en émulsion.

13. Composition sans transfert selon la revendication 12, caractérisée en ce que le produit de maquillage est un rouge à lèvres, un fond de teint, un fard à paupières ou à joues ou un mascara.

50

14. Composition de maquillage sans transfert selon la revendication 12, caractérisée en ce que le produit de maquillage solide est un stick de rouge à lèvres, un fond de teint ou une poudre compacte.

55

15. Utilisation de l'association d'au moins une huile hydrocarbonée volatile et d'au moins une cire synthétique fonctionnalisée portant au moins un groupe hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

$$15.50 \leq \delta_d \leq 18.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

et

$$4.50 \leq \delta_a \leq 7.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

pour la fabrication d'un produit cosmétique de maquillage ou de soin sans transfert

16. Procédé pour limiter le transfert d'une composition de soin ou de maquillage de la peau, des lèvres ou des fibres kératiniques sur une surface avec laquelle la peau, les lèvres ou les fibres sont mises en contact consistant à introduire dans la composition l'association telle que définie dans les revendications 1 à 7

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 643 A3

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:
08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02, A61K 7/021,
A61K 7/027**

(43) Date de publication A2:
16.02.2000 Bulletin 2000/07

(21) Numéro de dépôt: **99401999.0**

(22) Date de dépôt: **06.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Arnaud, Pascal**
94240 l'Hay les Roses (FR)
• **Auguste, Frédéric**
94550 Chevilly-Larue (FR)

(30) Priorité: **10.08.1998 FR 9810255**

(74) Mandataire: **Dossmann, Gérard**
Bureau D.A. Casalonga-Josse
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition de maquillage ou de soin sans transfert**

(57) L'invention concerne une composition de maquillage ou de soin sans transfert renfermant l'association

$$15.50 \leq \delta_d \leq 18.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

et

- d'une huile hydrocarbonée volatile et
- d'au moins une cire synthétique portant au moins une fonction hydroxyle ou carboxyle et ayant un point de fusion compris entre 75 °C et 120 °C et des paramètres de solubilité de Hansen (δ_d , δ_p , et δ_h) tels que :

$$4.50 \leq \delta_a \leq 7.50 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

avec

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

EP 0 979 643 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT PARTIEL DE RECHERCHE EUROPEENNE

qui selon la règle 45 de la Convention sur le brevet
européen est considéré, aux fins de la procédure ultérieure,
comme le rapport de la recherche européenne

Numéro de la demande

EP 99 40 1999

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 850 644 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1-16	A61K7/02 A61K7/021 A61K7/027
A	EP 0 847 752 A (L'OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) * le document en entier *	1-16	
A	WO 96 40044 A (PROCTER & GAMBLE) 19 décembre 1996 (1996-12-19) * le document en entier *	1-16	
A	WO 96 15761 A (PROCTER & GAMBLE) 30 mai 1996 (1996-05-30) * le document en entier *	1-16	
A	EP 0 709 083 A (REVLON CONSUMER PRODUCTS) 1 mai 1996 (1996-05-01) * le document en entier *	1-16	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 131 (C-346) & JP 60 255714 A (POLA KASEI KOGYO KK) * abrégé *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K
-/-			
RECHERCHE INCOMPLETE			
<p>La division de la recherche estime que la présente demande de brevet, ou une ou plusieurs revendications, ne sont pas conformes aux dispositions de la CBE au point qu'une recherche significative sur l'état de la technique ne peut être effectuée, ou seulement partiellement, au regard de ces revendications.</p> <p>Revendications ayant fait l'objet d'une recherche complète:</p> <p>aucune</p> <p>Revendications ayant fait l'objet d'une recherche incomplète:</p> <p>1-16</p> <p>Revendications n'ayant pas fait l'objet d'une recherche:</p> <p>-</p> <p>Raison pour la limitation de la recherche:</p> <p>Les revendications sont basées sur une composition dont l'un des constituants est défini par des propriétés physiques. Une recherche complète sur la base de ces propriétés n'est pas possible</p>			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		15 décembre 1999	Fischer, J.P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 532 (3/92) (F53208)

**RAPPORT PARTIEL
DE RECHERCHE EUROPEENNE**

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A.P	FR 2 772 601 A (L'OREAL) 25 juin 1999 (1999-06-25) * le document en entier * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1999

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-12-1999.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membres de la famille de brevets)	Date de publication
EP 850644	A	01-07-1998	FR 2757381 A	26-06-1998
			BR 9706326 A	04-05-1999
			CA 2223738 A	24-06-1998
			DE 69700545 D	28-10-1999
			JP 10194931 A	28-07-1998
EP 847752	A	17-06-1998	FR 2756176 A	29-05-1998
			BR 9705926 A	27-04-1999
			CA 2229033 A	26-05-1998
			JP 10158118 A	16-06-1998
WO 9640044	A	19-12-1996	CN 1192133 A	02-09-1998
			EP 0833601 A	08-04-1998
			JP 11509177 T	17-03-1999
WO 9615761	A	30-05-1996	AUCUN	
EP 709083	A	01-05-1996	AU 709441 B	26-08-1999
			AU 3439195 A	09-05-1996
			BR 9504533 A	27-05-1997
			CA 2161285 A	26-04-1996
			CN 1127631 A	31-07-1996
			FI 955048 A	26-04-1996
			FR 2726467 A	10-05-1996
			GB 2294392 A, B	01-05-1996
			GB 2331013 A, B	12-05-1999
			JP 8239316 A	17-09-1996
			NO 954201 A	26-04-1996
			NZ 280302 A	20-12-1996
			SG 42788 A	17-10-1997
			US 5985298 A	16-11-1999
			US 5800816 A	01-09-1998
			US 5965112 A	12-10-1999
			US 5911974 A	15-06-1999
			ZA 9509024 A	06-08-1996
JP 60255714	A	17-12-1985	JP 2087963 C	02-09-1996
			JP 5074565 B	18-10-1993
FR 2772601	A	25-06-1999	CN 1225257 A	11-08-1999
			EP 0930060 A	21-07-1999
			JP 11246441 A	14-09-1999
			PL 330457 A	05-07-1999

Pour tout renseignement concernant cette annexe voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82